PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-144349

(43)Date of publication of application: 29.05.1998

(51)Int.CI.

H01M 10/40

H01M 6/18

(21)Application number: 08-298429

(71)Applicant: SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing:

11.11.1996

(72)Inventor: JINNO MARUO

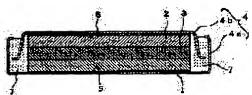
YAMAZAKI MIKIYA NOMA TOSHIYUKI NISHIO KOJI

(54) SOLID ELECTROLYTIC BATTERY

· (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance strength of a battery sufficiently and enable stable use for a long period of time by containing a lithium ion conductive inorganic solid electrolyte of an amorphous state in a solid electrolyte battery, which is provided with a positive electrode, a negative electrode, and a lithium ion conductive polymer solid electrolyte.

SOLUTION: A positive electrode 1, a lithium ion conductive polymer solid electrolyte 3, and a negative electrode 2 are layered, housed in a battery case 4 consisting of a positive electrode can 4a and a negative electrode can 4b via a positive electrode electric collector 5 and a negative electrode electric collector 6, sealed by an insulating packing 7, and a solid electrolyte secondary battery is provided. This polymeric solid electrolyte 3 is obtained by containing a solvent LiCF3SO3 in polypropylene oxide. In this electrolyte, 2 to 35wt.% of lithium ion conductive inorganic solid electrolyte such as LiTi2(PO4)3 in an amorphous state is contained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision

Searching PAJ

of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-144349

(43)公開日 平成10年(1998) 5月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	FΙ	
H 0 1 M 10/40	W/W */	H 0 1 M 10/40	В
6/18		6/18	E

審査請求 未請求 請求項の数2 〇L (全 7 頁)

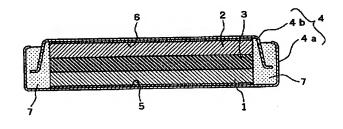
		水 机 工	不明不 明不失 少 处2 02 (五) 7
(21)出願番号	特願平8-298429	1 11-7	000001889 三洋電機株式会社
(22)出願日	平成8年(1996)11月11日		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
			神野 丸男
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
			洋電機株式会社内
		(72)発明者	山崎 幹也
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
			洋電機株式会社内
		(72)発明者	能間 俊之
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
			洋電機株式会社内
		(74)代理人	弁理士 松川 克明
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質電池

(57)【要約】

【目的】 正極と負極とリチウムイオン導電性の高分子 固体電解質とを備えた固体電解質電池において、高分子 固体電解質の厚みを薄くした場合に高分子固体電解質が 破壊されて正極と負極とが短絡するのを防止すると共 に、充放電時に高分子固体電解質が反応して充放電サイ クル特性が低下するのを防止し、長期にわたって安定し て使用できる固体電解質電池を提供する。

【構成】 正極1と負極2とリチウムイオン導電性の高分子固体電解質3とを備えた固体電解質電池において、上記の高分子固体電解質中にアモルファス状態になったリチウムイオン導電性の無機固体電解質を含有させるようにした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極とリチウムイオン導電性の高分子固体電解質とを備えた固体電解質電池において、上記の高分子固体電解質中にアモルファス状態になったリチウムイオン導電性の無機固体電解質が含有されてなることを特徴とする固体電解質電池。

【請求項2】 請求項1に記載した固体電解質電池において、上記の高分子固体電解質中における上記の無機固体電解質の含有量が2~35重量%であることを特徴とする固体電解質電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】この発明は、正極と負極とリチウムイオン導電性の高分子固体電解質とを備えた固体電解質電池に係り、特に、高分子固体電解質を薄くした場合にその機械的強度が低下して破壊されやすくなるのを十分に防止できると共に、充放電サイクル特性が低下するということもない固体電解質電池に関するものである。

[0002]

【従来の技術】従来より、電池における電解質としては、一般に水系或いは非水系の電解液が使用されていたが、近年、このような液体の電解質に代えて、高分子で構成された高分子固体電解質を用いた固体電解質電池が注目されるようになった。

【0003】すなわち、このように高分子固体電解質を 用いた固体電解質電池においては、電解質が液体でない ため、漏液の心配がなく、腐食性も少なく、また電解液 の注液等を必要とせず、電池の構造が簡単でその組立て も容易になる等の利点があった。

【0004】ここで、このような高分子固体電解質は電解液に比べ、リチウムイオンの導電性が低いため、この高分子固体電解質の厚みを薄くすることが行なわれるようになった。

【0005】しかし、このように高分子固体電解質を薄くした場合その機械的強度が低くなって、電池の作製時にこの高分子固体電解質が破壊され、正極と負極とが短絡するという問題があった。

【0006】そこで、従来においては、特開平6-14 0052号公報等に示されるように、上記の高分子固体 電解質中にアルミナ等の無機酸化物を添加して、この高 分子固体電解質の機械的強度を向上させることが提案さ れた。

【0007】しかし、このようにアルミナ等の無機酸化物を高分子固体電解質中に添加させた場合、この固体電解質電池において充放電を繰り返して行なうと、高分子固体電解質と上記の無機酸化物とが反応して、固体電解質電池における充放電サイクル特性が低下するという可能性がある。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】この発明は、正極と負極とリチウムイオン導電性の高分子固体電解質とを備えた固体電解質電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、上記の高分子固体電解質の厚みを薄くした場合において、その機械的強度を十分に向上させ、高分子固体電解質が破壊されて正極と負極とが短絡するを防止できると共に、高分子固体電解質中に無機酸化物を加えた場合のように、充放電時に高分子固体電解質が無機酸化物と反応して充放電サイクル特性が低下するということもなく、長期にわたって安定して使用できる固体電解質電池を提供することを課題とするものである。

[0009]

【課題を解決するための手段】この発明における固体電解質電池においては、上記のような課題を解決するため、正極と負極とリチウムイオン導電性の高分子固体電解質とを備えた固体電解質電池において、上記の高分子固体電解質中にアモルファス状態になったリチウムイオン導電性の無機固体電解質を含有させるようにした。

【0010】そして、この発明における固体電解質電池のように、リチウムイオン導電性の高分子固体電解質中にアモルファス状態になったリチウムイオン導電性の無機固体電解質を含有させると、この高分子固体電解質におけるリチウムイオンの導電性が低下するということが少なく、この高分子固体電解質における機械的強度が向上され、この高分子固体電解質の厚みを薄くした場合であっても、電池作製時にこの高分子固体電解質が破壊されて正極と負極とが短絡するということが抑制される。

【0011】また、上記のアモルファス状態になった無機固体電解質は、結晶性の無機固体電解質等に比べて反応性が低いため、充放電時に高分子固体電解質とこのアモルファス状態になった無機固体電解質とが反応するということが少なくなり、従来のように高分子固体電解質が反応して固体電解質電池の充放電サイクル特性が低下するということも少なくなる。

【0012】ここで、上記のように高分子固体電解質中にアモルファス状態になったリチウムイオン導電性の無機固体電解質を含有させるにあたり、その量が少ないと、高分子固体電解質における強度を十分に向上させることができない一方、その量が多くなりすぎると、高分子固体電解質と電極との接触性が悪くなって電極と高分子固体電解質の間におけるリチウムイオンの移動性が悪くなるため、上記の高分子固体電解質中における上記の無機固体電解質の含有量が2~35重量%になるようにすることが好ましい。

【0013】ここで、上記のリチウムイオン導電性の高分子固体電解質を構成する高分子材料としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンイミン等の公知の高分子材料を用いることができる。

【0014】また、この高分子固体電解質において高分 子に加える溶質としては、例えば、トリフルオロメタン スルホン酸リチウムLiCF3 SO3、ヘキサフルオロ リン酸リチウムLiPF6 、テトラフルオロホウ酸リチ ウムLiBF4 、過塩素酸リチウムLiClO4 、トリ フルオロメタンスルホン酸イミドリチウムLiN(CF 3 SO2) 2 等を用いることができる。

【0015】さらに、上記のような溶質を加えるにあた っては、上記の溶質を溶解する溶媒を加え、上記の高分 子固体電解質をゲル状にして使用することもでき、この ような溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネー ト、エチレンカーボネート、γーブチロラクトン、ブチ レンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチ ルカーボネート、ジエチルカーボネート等を使用するこ とができる。

【0016】一方、上記の高分子固体電解質に含有させ るアモルファス状態になったリチウムイオン導電性の無 機固体電解質としては、例えば、Li3 N、LiTi2 $(PO_4)_3$, $Li-\beta Al_2O_3$, LiI, LiI-Li₂ S-P₂ O₅ Li₁-Li₂ S-B₂ S₃ L i I-Li₃ N-LiOH, Li₂ O-B₂ O₃, Li 2 O-V2 O3 -SiO2 、LiTaO3 等の無機固体 電解質をアモルファス状態にしたものを使用することが できる。

【0017】また、この固体電解質電池において、その 正極に使用する正極材料としては、リチウムの吸蔵、放 出が可能な遷移金属化合物を用いることができ、例え ば、マンガン、コバルド、ニッケル、バナジウム、ニオ ブの少なくとも1種を含む遷移金属酸化物等を使用する ことができる。

【0018】また、この固体電解質電池において、その 負極に使用する負極材料としては、金属リチウムやリチ ウムの吸蔵, 放出が可能な合金, 酸化物及びカーボン材 料を使用することができる。

[0019]

【実施例】以下、この発明に係る固体電解質電池につい て、具体的な実施例を挙げて説明すると共に、比較例を 挙げこの実施例に係る固体電解質電池が優れている点を 明らかにする。なお、この発明の固体電解質電池は、下 記の実施例に示したものに限定されるものではなく、そ 40 の要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施でき るものである。

【0020】(実施例1~13及び比較例1,2)これ

アクリレート系モノマー

【0026】一方、比較例1においては、上記のアモル ファス状態になった無機固体電解質LiTiO2 (PO 50 の各実施例の場合と同様にして、正極上にゲル状になっ

4)3 を加えないようにし、それ以外については、上記

らの実施例1~13及び比較例1,2においては、正 極、負極及び高分子固体電解質を下記に示すようにして 作製し、図1に示すような扁平型の固体電解質二次電池 を得るようにした。

【0021】 [正極の作製] 正極の作製を作製するにあ たっては、正極材料に700~900℃の温度で熱処理 したリチウム含有二酸化コバルトLiCoO2 を用い、 この正極材料と、導電剤であるカーボン粉末と、結着剤 であるフッ素樹脂粉末とを85:10:5の重量比で混 合し、この混合物をドクターブレード法により正極集電 体上に厚みが約80μmになるように塗布した後、これ を100~150℃の温度で真空熱処理して円板状にな った正極を作製した。

【0022】 [負極の作製] 負極の作製を作製するにあ たっては、負極材料に平均粒径が10μmの黒鉛粉末を 用い、この黒鉛粉末と、結着剤であるフッ素樹脂とを9 5:5の重量比で混合し、この混合物をドクターブレー ド法により負極集電体上に厚みが約70μmになるよう に塗布した後、これを100~150℃の温度で真空熱 処理して円板状になった負極を作製した。

【0023】[高分子固体電解質の作製] 実施例1~1 3においては、酸化チタンTiO2と炭酸リチウムLi 2 CO3とリン酸アンモニウム (NH4) H2 PO4 と を混合させ、この混合物を800~1000℃の温度で 2~8時間焼成した後、これを急冷して、アモルファス 状態になった無機固体電解質LiTi2 (PO4)3を 得た。

【0024】そして、下記の化1に示すアクリレート系 モノマーに対して、エチレンカーボネートとジメチルカ ーボネートとが4:6の割合になった混合溶媒に過塩素 酸リチウムLiCl〇4 を1mol/l溶解させた電解 液を重量比1:4の割合で加えた溶液を調整し、これに 上記のアモルファス状態になった無機固体電解質LiT i2 (PO4) 3 を下記の表1に示すように0.5~4 0. 0重量%の割合で添加し、その後、これをそれぞれ 正極上に厚みが25~100μmになるように塗布し、 これにエレクトロカーテン式電子線照射装置から出力2 00kV、照射線量2~5Mradの電子線を照射して 重合させ、各正極上にそれぞれゲル状になった高分子固 体電解質を作製した。

[0025] 【化1】

た高分子固体電解質を作製した。

【0027】また、比較例2においては、上記のアモルファス状態になった無機固体電解質 $LiTiO_2$ (PO4)3 に代えて、結晶性の無機固体電解質 $LiTi_2$ (PO4)3 を15 重量%加えるようにし、それ以外については、上記の各実施例の場合と同様にして、正極上にゲル状になった高分子固体電解質を作製した。

【0028】[電池の作製] 実施例1~13及び比較例
1,2の各固体電解質二次電池を作製するにあたっては、図1に示すように、上記のようにして作製した負極 102を、上記のようにして各高分子固体電解質3が形成された正極1上に重ね、正極1と負極2との間に高分子固体電解質3が挟まれるようにして正極缶4aと負極缶4bとで形成される電池ケース4内に収容させ、正極集電体5を介して正極1を正極缶4aに接続させる一方、負極集電体6を介して負極2を負極缶4bに接続させ、こ

の正極缶4aと負極缶4bとを絶縁性パッキン7により電気的に絶縁させた。そして、各固体電解質二次電池の内部で生じた化学エネルギーを正極缶4aと負極缶4bの両端子から電気エネルギーとして外部へ取り出すようにした。

6

【0029】次に、上記のようにして作製した実施例1~13及び比較例1,2の各固体電解質二次電池について、それぞれ温度25 $^{\circ}$ Cの雰囲気下において、充電電流密度100 $^{\mu}$ A/c m² で4.2 Vまで充電させた後、放電電流密度100 $^{\mu}$ A/c m² で2.75 Vまで放電させ、このような充放電を1サイクルとして、充放電を繰り返して行ない、1サイクル時における放電容量と100サイクル時における放電容量を測定し、その結果を下記の表1に示した。

[0030]

を負極缶4	bに接続させ、こ	【表 1 】	
	アモルファス	放電容量(mAh/cm²)	
	LITi _z (PO ₄)。 の量(重量%)	1 サイクル時	100サイクル時
実施例1	0.5	2. 2	1. 5
実施例2	1.0	2.4	1. 7
宴施例3	2. 0	2.4	2. 2
実施例4	5. 0	2.4	2.3
実施例5	7.0	2.5	2. 3
实施例 6	10.0	2.5	2. 3
実施例 7	15.0	2.5	2.4
実施例8	20.0	2. 5	2. 4
実施例9	25.0	2.4	2.3
実施例10	30.0	2.4	2. 2
実施例11	35.0	2.4	2. 2
実施例12	37.5	2.3	1.8
実施例13	40.0	2.2	1. 5
比較例1	0	2. 2	1. 0
	結晶性	放電容量(mAh/cm²)	
	LiTi ₂ (PO ₄)。 の是(重量%)	1 サイクル時	100サイクル時
比較例 2	1 5	2. 4	0.8

【 0 0 3 1 】 この結果から明らかなように、高分子固体 電解質中にアモルファス状態になった無機固体電解質 L i T i 2 (PO4) 3 を含有させた実施例 1~13の各 固体電解質二次電池は、アモルファス状態になった無機 50

固体電解質LiTi2 (PO4)3 を含有させなかった 比較例1の固体電解質二次電池や、結晶性の無機固体電 解質LiTi2 (PO4)3 を含有させた比較例2の固 体電解質二次電池に比べて、100サイクル時における

放電容量の低下が少なくなっており、固体電解質二次電 池における充放電サイクル特性が向上していた。

【0032】また、実施例1~13の固体電解質二次電 池を比較した場合、特に、アモルファス状態になった無 機固体電解質 L i T i 2 (PO4) 3 を高分子固体電解 質中に2.0~35.0重量%の範囲で添加させた実施 例3~11の固体電解質二次電池においては、100サ イクル時における放電容量の低下がより少なくなってお り、充放電サイクル特性がさらに向上していた。

の実施例14~26においては、上記の実施例1~13 の固体電解質二次電池の場合と、高分子固体電解質の作 製において、高分子固体電解質中に含有させるアモルフ アス状態になった無機固体電解質の種類だけを変更させ るようにした。

【0034】そして、これらの実施例14~26におい ては、三二酸化バナジウムV2 O3と炭酸リチウムLi2 CO3 と二酸化珪素SiO2 とを混合させたものを8 00℃の温度で2時間焼成した後、これを急冷して得た アモルファス状態になった無機固体電解質Li2 O2 - 20

V2 O3 - SiO2 を用い、このアモルファス状態にな った無機固体電解質Li2 O2 - V2 O3 - SiO2 を 下記の表 2 に示すように高分子固体電解質中に 0.5~ 40.0重量%の範囲で含有させるようにし、それぞれ 正極上に厚みが50μmになるように塗布して各高分子 固体電解質を作製した。

【0035】一方、比較例3においては、上記のアモル ファス状態になった無機固体電解質Li2 O2 - V2 O 3 - SiO2 に代えて、結晶性の無機固体電解質Li2 【0033】 (実施例14~26及び比較例4) これら 10 O2-V2 O3 - SiO2 を高分子固体電解質中に15 重量%含有させるようにして高分子固体電解質を作製し

> 【0036】そして、この実施例14~26及び比較例 3の各固体電解質電池についても、上記の実施例1~1 3及び比較例1,2の場合と同様にして、1サイクル時 における放電容量と100サイクル時における放電容量 を測定し、その結果を下記の表2に示した。

[0037]

【表2】

	アモルファスLi,〇-	放電容量 (m A h / c m*)	
	V,O,-SiO,の量 (算量%)	1 サイクル時	100サイクル時
実施例14	O. 5	2. 2	1. 3
寅施例15	1.0	2.3	1.6
実施例15	2.0	2. 3	2.1
実施例17	5.0	2.4	2.3
实施例18	7.0	2.4	2. 3
実施例19	10.0	2.5	2. 3
実施例20	15.0	2.5	2.3
実施例21	20.0	2, 5	2. 4
実施例22	25.0	2.4	2. 3
实施例23	30.0	2.4	2. 2
実施例24	35.0	2.3	2. 2
実施例25	37.5	2.3	1.6
実施例26	40.0	2. 2	1. 2
	結晶性 Li.O-	放電容量(mAh/cm²)	
	V,O,-SiO,の量 (算量%)	1 サイクル時	100サイクル時
比較例3	1 5	2. 4	0.9

【0038】この結果、高分子固体電解質中にアモルフ アス状態になった無機固体電解質 Li2 O2 - V2 O3 50 質二次電池は、アモルファス状態になった無機固体電解

- Si Oz を含有させた実施例14~26の各固体電解

質を含有させなかった前記の比較例1の固体電解質二次 電池や、結晶性の無機固体電解質Li2 O2 -V2 O3 -SiO2 を含有させた比較例3の固体電解質二次電池 に比べて、100サイクル時における放電容量の低下が 少なく、固体電解質二次電池における充放電サイクル特 性が向上しており、特に、アモルファス状態になった無 機固体電解質Li2 〇2 - V2 〇3 - Si〇2 を高分子 固体電解質中に2.0~35.0重量%の範囲で添加さ せた実施例16~24の固体電解質二次電池において は、100サイクル時における放電容量の低下がさらに 10 少なく、充放電サイクル特性がさらに向上していた。

【0039】(実施例27~39及び比較例4)これら の実施例27~39においても、上記の実施例1~13 の固体電解質二次電池の場合と、高分子固体電解質の作 製において、高分子固体電解質中に含有させるアモルフ ァス状態になった無機固体電解質の種類だけを変更させ るようにした。

【0040】そして、これらの実施例27~39におい ては、窒化リチウムLi3 N粉末を850℃の温度で溶

融した後、これを急冷して得たアモルファス状態になっ た無機固体電解質Li3 Nを用い、このアモルファス状 態になった無機固体電解質Li3 Nを下記の表3に示す ように高分子固体電解質中に0.5~40.0重量%の 範囲で含有させるようにし、それぞれ正極上に厚みが5 Ο μ mになるように塗布して各高分子固体電解質を作製

【0041】一方、比較例4においては、上記のアモル ファス状態になった無機固体電解質 Lia Nに代えて、 結晶性の無機固体電解質 Lia Nを高分子固体電解質中 に15重量%含有させるようにして高分子固体電解質を 作製した。

【0042】そして、この実施例27~39及び比較例 4の各固体電解質電池についても、上記の実施例1~1 3及び比較例1,2の場合と同様にして、1サイクル時 における放電容量と100サイクル時における放電容量 を測定し、その結果を下記の表3に示した。

[0043]

【表3】

		放電容量 (m A h / c m *)	
L 1,Nの量 (面量%)	1 サイクル時	100サイクル時	
実施例27	0.5	2. 2	1. 4
実施例28	1.0	2.4	1.7
実施例29	2,0	2.4	2.2
実施例30	5.0	2.4	2.3
実施例31	7.0	2.5	2.3
実施例32	10.0	2.5	2.3
実施例33	15.0	2.5	2.4
実施例34	20.0	2.5	2.4
実施例35	25.0	2.5	2.3
実施例36	30.0	2.4	2. 2
実施例37	35.0	2.4	2. 1
実施例38	37.5	2.3	1. 7
実施例39	40.0	2. 2	1. 4
	結晶性	放電容量 (mAh/cm²)	
	Li,Nの量 (重量%)	1 サイクル時	100サイクル時
比較例4	15	2. 4	0.8

【0044】この結果、高分子固体電解質中にアモルフ ァス状態になった無機固体電解質Li3 Nを含有させた 実施例27~39の各固体電解質二次電池は、アモルフ 50 体電解質Li3 Nを含有させた比較例4の固体電解質二

アス状態になった無機固体電解質を含有させなかった前 記の比較例1の固体電解質二次電池や、結晶性の無機固

次電池に比べて、100 サイクル時における放電容量の低下が少なく、固体電解質二次電池における充放電サイクル特性が向上しており、特に、アモルファス状態になった無機固体電解質Li3 Nを高分子固体電解質中に $2.0\sim35.0$ 重量%の範囲で添加させた実施例 $30\sim37$ の固体電解質二次電池においては、100 サイクル時における放電容量の低下がさらに少なくなって、充放電サイクル特性がさらに向上していた。

[0045]

【発明の効果】以上詳述したように、この発明における 10 固体電解質電池においては、リチウムイオン導電性の高分子固体電解質中にアモルファス状態になったリチウムイオン導電性の無機固体電解質を含有させるようにしたため、この高分子固体電解質におけるリチウムイオンの導電性が低下するということが少なく、この高分子固体電解質における機械的強度が向上され、高分子固体電解

質の厚みを薄くした場合であっても、電池作製時にこの 高分子固体電解質が破壊されて正極と負極とが短絡する ということが少なくなった。

【0046】また、上記のアモルファス状態になった無機固体電解質は充放電時に高分子固体電解質と反応するということが少ないため、固体電解質電池における放電容量が次第に低下するということも抑制され、充放電サイクル特性に優れた固体電解質電池が得られるようになった。

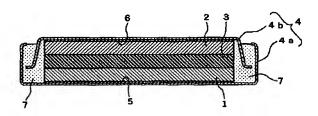
o 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例及び比較例における固体電解質二次電池の内部構造を示した断面説明図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 高分子固体電解質





フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内